

## Optoelectronic properties of the Metal-dielectric complex thin films for applying high sensitivity IR image sensors

Yena Kim, Soon Woo Kwon, Seung Jun Park\*, Woo Kyung Kim\*\*, Han-Young Lee\*\*, Dae Ho Yoon and Woo Seok Yang\*\*\*†

School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*\*Korea Electronics Technology Institute, Bundang 463-816, Korea

(Received November 8, 2010)

(Revised November 24, 2010)

(Accepted December 24, 2010)

**Abstract** High sensitivity IR image sensors require materials characteristics with temperature coefficient of resistance (TCR) and IR range absorption. In this study, the metal-dielectric thermo sensitive films (MDTF) based on  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  composition were deposited on substrates of germanium and glass by thermal evaporator. The  $\text{SiO}_2$  : Ti mixture was made from the ratio of 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, respectively.  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  mixture powder was loaded on tungsten boat in evaporator and was 15.5 cm from the substrate. Resistance of  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  in the range of 273~333 K were measured as a function of temperature. Temperature coefficient of resistance (TCR) was calculated by the resistance variation. Under the various mixture ratios condition, it is possible to obtain  $\text{SiO}_2$ -Ti layers with resistance from units kilo-ohm to hundreds kilo-ohm. Finally, our results showed that Temperature coefficient of resistance (TCR) of these films varies from  $-1.4$  to  $-2.6$   $\%K^{-1}$ .

**Key words**  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  films, TCR, Resistivity, Thermal evaporator, IR image sensor

## 고감도 적외선 이미지 센서 적용을 위한 금속-유전체 복합 박막의 광전자 특성

김예나, 권순우, 박승준\*, 김우경\*\*, 이한영\*\*, 윤대호, 양우석\*\*\*†

성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

\*한양대학교 신소재공학과, 서울, 133-791

\*\*전자부품연구원, 분당, 463-816

(2010년 11월 8일 접수)

(2010년 11월 24일 심사완료)

(2010년 12월 24일 게재확정)

**요약** 고감도 적외선 이미지 센서에 적용이 가능한 우수한 TCR(temperature coefficient of resistance) 값을 갖고 적외선 파장영역에서 흡수 특성을 갖는 막 형성을 위해, 본 연구에서는 Silica와 Titanium 분말을 혼합비율을 달리하여 준비한 후 열 기상 증착기를 이용하여 상온에서 게르마늄과 유리 기판 위에 각각  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  막을 제작하였다. 챔버 내에 위치한 혼합분말이 담겨진 텅스텐 보트와 기판 간의 거리는 15.5 cm이며, 사용된  $\text{SiO}_2$ 와 Ti 분말의 혼합비율  $x : y$ 는 각각 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40이다.  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  막의 전기적 저항은 273~333 K 영역에서 온도 변화에 따라 측정하였으며, TCR 값은 측정된 막의 저항 값으로부터 계산되었다. 다양한 혼합비율 조건 하에서 형성된  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  막은 수  $k\Omega$ ~수백  $k\Omega$ 의 저항특성을 보였으며, 이러한 막의 TCR은  $-1.4$ ~ $-2.6$   $\%K^{-1}$ 의 다양한 값을 나타내었다.

### 1. 서론

비 냉각형 열 복사 감지기(uncooled thermal radiation detectors, TRDs)를 이용한 고감도 적외선 이미지 센서

는 cryogenic 냉각이 필요 없어 센서 모듈의 무게 및 가격을 낮출 수 있으며, 소형으로 제작이 가능해 자동차 안전 시스템, 보안 및 군수용 나이트 비전 등으로의 적용을 위해 많은 연구 및 개발이 진행되고 있다[1-3]. 이러한 비 냉각형 열 복사 감지기는 thermocouple, bolometer, acousto-optic, pyro-electric 등을 이용한 방식이 있으며, 이 중 Bolometer 방식의 경우 기존의 MEMS(Micro Electrical Mechanical System)기술을 이용하여 비교적

†Corresponding author

Tel: +82-31-789-7256

Fax: +82-31-789-7249

E-mail: wsyang@keti.re.kr

쉽게 제작이 가능하며, 또한 초소형으로의 소자구현이 용이해 가장 연구가 활발한 분야이다[4-6].

일반적으로 마이크로 볼로메터 방식에서 구성되는 감지요소는 높은 저항의 온도계수(Temperature Coefficient of Resistance, TCR) 값을 갖는 온도 감응층과 흡수층으로 구성되어 있다. 온도 감응층의 경우  $\text{VO}_2$ 와 같은 바나듐 산화물 박막 또는 a-Si와 같은 비정질 반도체 박막이 주로 사용되고 있으며, 흡수층의 경우 금속 박막의 단일층 또는 복층 구조로 구성하여 적외선 대역에서의 흡수율을 50~90% 정도로 도달하는 것이 가능하다[7-10]. 그러나, 이러한 이중 물질로 이루어진 복층 박막을 이용할 경우 마이크로 볼로메터의 열 용량을 계속적으로 증가시켜 센서의 구동 성능을 저해할 수 있으며, 또한 제작 공정 중 형성된 이중물질 간 상호 확산 등의 반응 및 상이한 식각 메커니즘에 의해 소자의 수율 및 특성 저해를 유발시킬 수 있다. 따라서, 기존의 감응층과 흡수층으로 이루어진 복층 구조를 두 가지 특성을 모두 갖는 소재를 이용한 단일 구조 박막으로 대체하고, 이를 통해 제조공정의 단순화 및 이중물질 다층 박막으로 인해 일어날 수 있는 소자 성능이 저해되는 문제점 등을 해결하고자 하는 것은 초소형 고감도 적외선 이미지 센서 적용을 위한 마이크로 볼로메터 구현에 있어 매우 중요하다. 이러한 관점에서 높은 TCR 값을 갖고 적외선 영역에서 흡수를 갖는 소재의 막 형성 및 광학적, 전기적 특성 등에 관련한 연구는 매우 필요하다[11].

따라서, 본 연구에서는 Silica와 Titanium 분말을 이용하여 혼합비율에 따른  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  막을 제조하였으며, 다양한 조건 하에서 형성된 막의 광학 및 전기적 특성을 분석하여 고감도 적외선 이미지 센서로의 적용가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

열 기상 증착기를 이용하여  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  막을 약  $0.83 \mu\text{m}$ 의 두께로 상온에서 증착하였다. 이때 증착 조건은 초기 진공도  $2 \times 10^{-5}$  torr이며, 기판과 증발 원 사이의 간격은 약 15.5 cm이다. 막 증착을 위해 사용된 원료는 순도 99.99%와 99.95%의  $\text{SiO}_2$ 와 Ti 파우더를 혼합 분쇄하여 이용하였으며, 혼합된 원료의 무게 비 x:y는 각각 90:10, 80:20, 70:30, 60:40이다. 준비된 시료는 약 0.15~0.3 mm 두께를 갖는 molybdenum 튜브에 혼합비율에 따라 장입 후 막 형성을 수행하였다. 또한 초기  $\text{SiO}_2$ 와 Ti의 입자 크기는 약 100 mesh이다. 막 형성을 위해 이용된 기판은 두 가지 종류이며, 적외선 영역에서 막의 투과율 측정을 위해서는 7~15  $\mu\text{m}$  적외선 영역에서 흡수가 없는 anti-refraction 층이 코팅된 게르마늄 기

판, TCR과 면 저항( $R_s$ ) 측정을 위해서는 Glass 기판을 이용하였다. 기판은  $\text{NH}_4\text{OH}$ (25%),  $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%),  $\text{H}_2\text{O}$ (distilled)으로 구성된 수소 암모늄 혼합물 내에 위치시킨 후 약 60°C의 온도에서 1시간 동안 초음파로 세척 후 증착을 수행하였다. 적외선 투과특성은 7~15  $\mu\text{m}$  파장 영역에서 Thermo Electron사의 FT-IT(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, NICOLET 2700)을 이용하여 게르마늄 기판 위에 형성된  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  막을 측정하였다. 저항과 TCR(temperature coefficient of resistance) 등의  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  막의 열 감지 특성은 glass 기판 위에 형성된 막을 이용하였다. 막 위에 금 막을 약 100 nm의 두께로 증착 후 5 mm<sup>2</sup> 면적을 갖는 2D 형태의 mono-pixels을 photo-lithography 및 식각 공정을 통하여 제작한 후 probe station과 SCS-4200를 이용하여 273부터 333 K까지 5°C 간격으로 온도를 변화시키면서 각각의 온도구간에서의 I-V curve를 측정하고 특정한 bias에서의 저항 값을 추출한 결과로부터 TCR 값을 도출하였다. 면 저항( $R_s$ )의 경우는 4 point probe를 이용하여 측정하였다. 또한  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  막의 x와 y의 혼합무게 비에 따른 막의 표면형상 변화를 SEM(Scanning Electron Microscopy)를 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에  $\text{SiO}_2$ 와 Ti의 혼합비율에 따라 상온에서 실리콘 기판 위에 열 기상 증착기를 이용하여 형성된 막의 전자현미경 사진을 나타내었다.  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  막의 표면은 cluster 형태를 갖추고 있었으며, 이는 Ti의 혼합비율이 증가할수록 그 크기가 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다.

열 기상 증착법 등과 같은 물리적 기상 증착기를 통해 박막을 증착할 경우 증착층의 조직은 기판의 온도 함수로 작용하는 원자의 유동 조건 및 기판과 증발물의 온도에 의해 결정된다고 알려져 있다.  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  막의 경우 상온에서 증착을 진행함으로써 인해 형성되는 막의 단위면적당 표면에너지가 기저기판(Si, Glass wafer) 보다 높으며, 기판과의 격자불일치가 크기 때문에 cluster가 형성되어 성장한 것으로 보인다.

Fig. 2에 anti-refraction 층이 코팅된 게르마늄 기판 위에 형성된  $\text{SiO}_2$ -Ti 막의 적외선 영역에서의 투과 특성을 나타내었다. 측정된 막의 두께는  $0.83 \mu\text{m}$ 이며,  $\text{SiO}_2$ 와 Ti의 혼합무게 비는 80:20이다.  $(\text{SiO}_2)_{80}-(\text{Ti})_{20}$  막은 약 8~12  $\mu\text{m}$ 의 적외선 영역에서 걸쳐 폭이 넓은 흡수밴드 특성을 보이고 있으며, 이러한 밴드 특성은 Si-O-O 본드의 진동모드에 부합한다[12].

기존의 마이크로 볼로메터에 적용하고 있는 감응층과

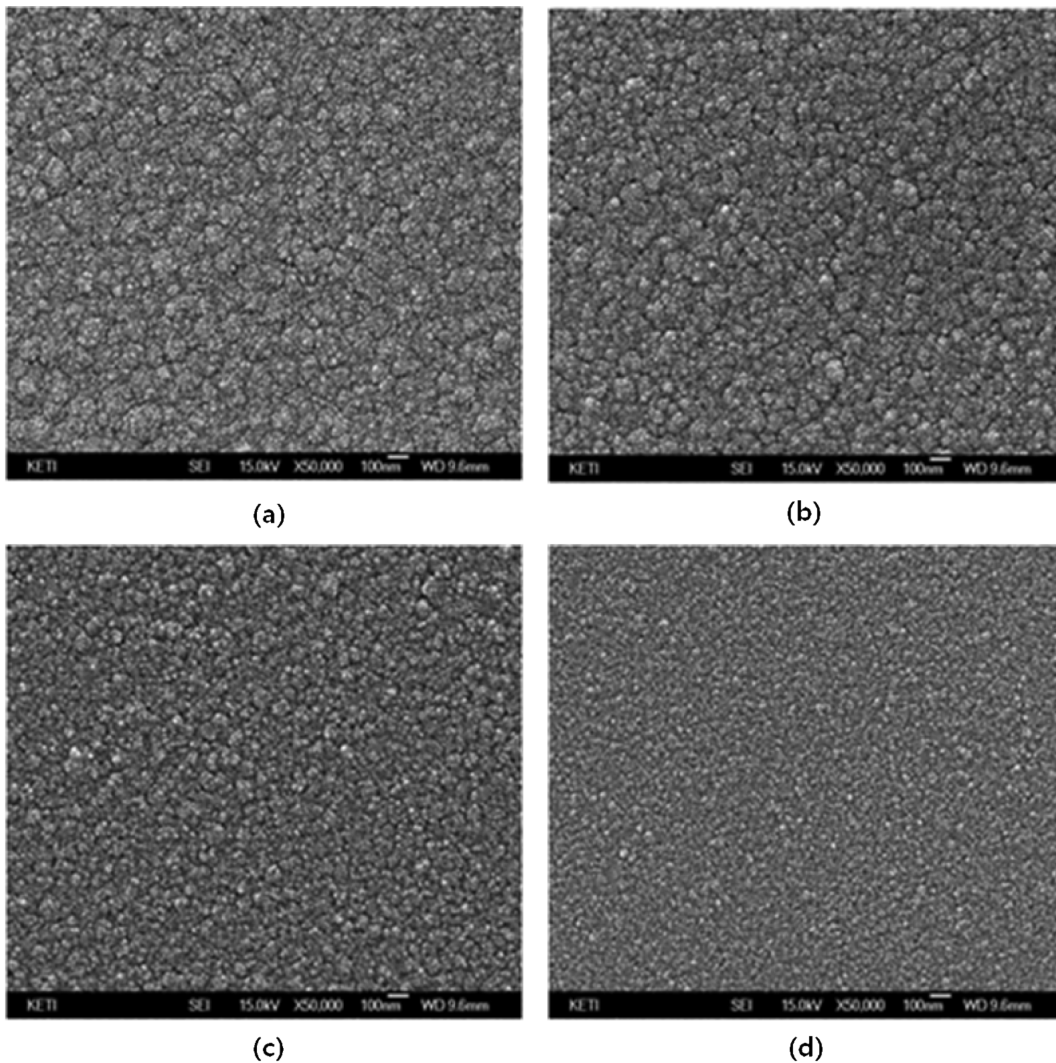


Fig. 1. Surface images of  $(\text{SiO}_2)_x\text{-(Ti)}_y$  films; (a)  $(\text{SiO}_2)_{90}\text{-(Ti)}_{10}$ , (b)  $(\text{SiO}_2)_{80}\text{-(Ti)}_{20}$ , (c)  $(\text{SiO}_2)_{70}\text{-(Ti)}_{30}$ , (d)  $(\text{SiO}_2)_{60}\text{-(Ti)}_{40}$ .

흡수층으로 이루어진 복층 구조의 센서물질을 두 가지 특성을 모두 가지고 있는 단일 구조 박막으로의 구현을 위해 8~12  $\mu\text{m}$  영역에서 적외선 흡수 특성을 가지고 있는  $(\text{SiO}_2)_x\text{-(Ti)}_y$  막의 TCR 특성에 관한 연구를 수행하였다.

일반적으로 적외선 이미지 센서에 적용을 위한 마이크로 볼로메터의 동작은 응답과 노이즈에 의해 결정된다. 응답은 입력되는 IR 파워에 비례하여 출력되는 전압신호로 정의되며, 아래의 식으로 표현된다[13].

$$R_V \propto \alpha \eta V/G,$$

$R_V$ 는 전압응답,  $\alpha$ 는 TCR(temperature coefficient of resistance),  $\eta$ 는 볼로메터의 방사율,  $V$ 는 bias 전압,  $G$ 는 열전도율을 나타낸다. 상온에서의 TCR은 아래의 식으로 계산된다.

$$\alpha = 1/R_0 \cdot dR/dT = -E_a/kT^2,$$

$R_0$ 는 상온에서의 저항,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $E_a$ 는 활성화

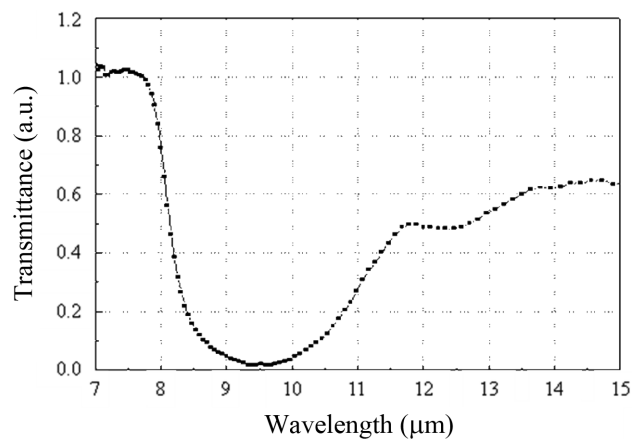
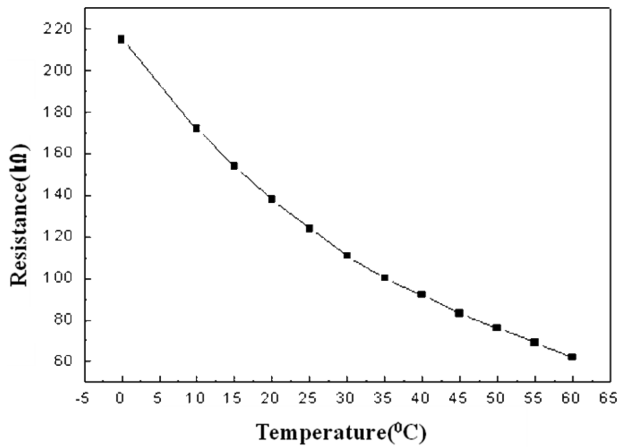


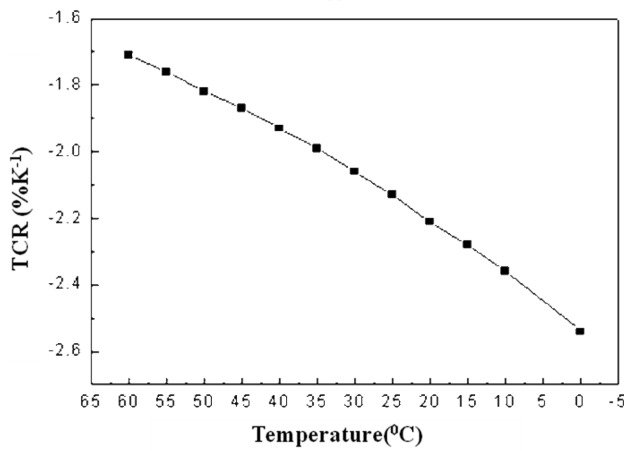
Fig. 2. Transmittance of  $(\text{SiO}_2)_{80}\text{-(Ti)}_{20}$  film (thickness of the film is 0.83  $\mu\text{m}$ ).

에너지를 나타낸다.

열전도는 볼로메터의 열 차단구조에 의존적이며, 이러



(a)



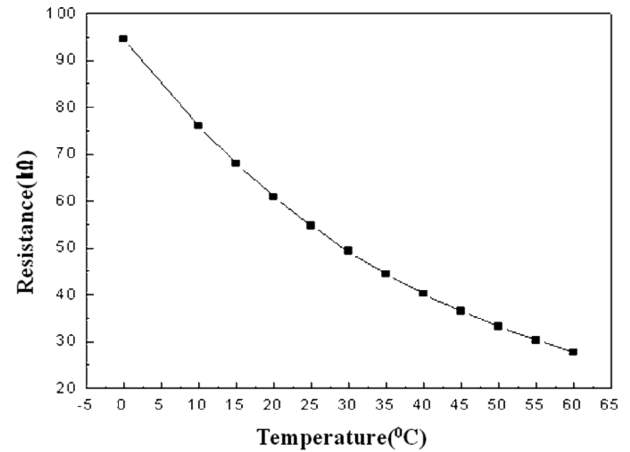
(b)

Fig. 3. Resistance (R) of (SiO<sub>2</sub>)<sub>80</sub>-(Ti)<sub>20</sub> film and temperature dependence of TCR.

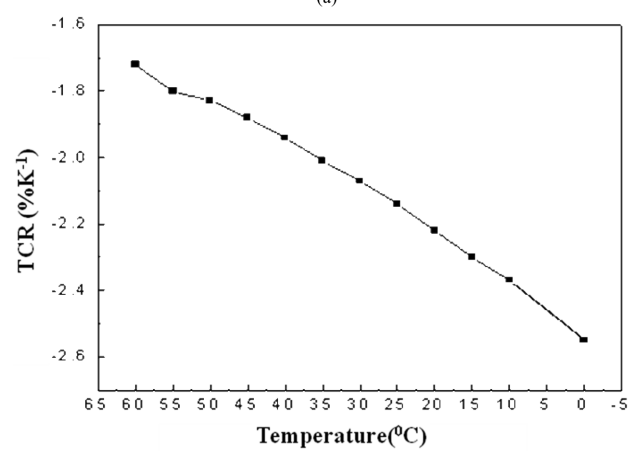
한 열 차단구조의 최적화를 통해 증가시킬 수 있으며, 적외선 흡수 경우는 λ/4 cavity 구조의 설계 및 제작을 통해 증가시킬 수 있다. 그러나, TCR의 경우는 재료의 기본 물리적 특성이며, 그것은 단지 재료의 물성에 의존한다.

Fig. 3과 4에 온도 변화에 따른 (SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-(Ti)<sub>y</sub> 막의 저항특성 및 TCR 특성을 나타내었다. (SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-(Ti)<sub>y</sub> 함유량에 따라 (SiO<sub>2</sub>)<sub>90</sub>-(Ti)<sub>10</sub>막은 Ti의 비율이 낮아 부도체의 특성을 보이고 (SiO<sub>2</sub>)<sub>60</sub>-(Ti)<sub>40</sub>막은 Ti의 비율이 높아짐에 따라 도체의 성질을 나타내었다. (SiO<sub>2</sub>)<sub>90</sub>-(Ti)<sub>10</sub>막은 저항이 측정되지 않았고 (SiO<sub>2</sub>)<sub>60</sub>-(Ti)<sub>40</sub>막은 TCR 특성이 나타나지 않았다. 따라서 측정을 위해 이용된 막의 SiO<sub>2</sub>와 Ti의 무게 비는 80 : 20과 70 : 30이며, 형성된 막의 두께는 모두 0.86 μm이다.

(SiO<sub>2</sub>)<sub>80</sub>-(Ti)<sub>20</sub> 막의 경우(Fig. 3) 온도의 증가에 따른 저항의 변화는 지수함수적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 값을 통해 계산된 TCR은 음의 값을 나타내었으며, 그 값은 상온에서 약 -2.21 %K<sup>-1</sup>이었다. 음의 TCR 값과 저항의 지수함수적 감소는 SiO<sub>2</sub>-Ti 막 내에서



(a)



(b)

Fig. 4. Resistance (R) of (SiO<sub>2</sub>)<sub>70</sub>-(Ti)<sub>30</sub> film and temperature dependence of TCR.

퍼콜레이션 채널들과 같은 것을 통한 터널 전도와 흡사한 전도 메커니즘과 관계가 있는 것으로 보이며, 이는 비슷한 조성의 Au-SiO 도성합금 박막들 내에서 보이는 전도 메커니즘과 유사할 것으로 생각된다[14]. 다른 혼합비로 형성된 (SiO<sub>2</sub>)<sub>70</sub>-(Ti)<sub>30</sub> 막의 경우(Fig. 4) 온도에 따른 저항의 변화를 측정된 결과 같은 두께의 (SiO<sub>2</sub>)<sub>80</sub>-(Ti)<sub>20</sub> 막과 비교하여 온도에 따른 저항 값이 약 두 배정도 감소되는 것을 확인 할 수 있었으며, TCR 값은 상온에서 약 -2.22 %K<sup>-1</sup>이었다.

#### 4. 결 론

마이크로 블로메터 적용이 가능한 적외선 영역에서의 흡수 및 온도변화에 따른 높은 저항변화 특성을 모두 갖는 단일층 형성을 위해 열 기상 증착법을 이용하여 다양한 혼합비율을 갖는 (SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-(Ti)<sub>y</sub> 막을 형성하였다. 형성된 막의 표면 특성 및 온도변화에 따른 저항변화를 측정하였으며, 이 저항 값을 이용하여 상온에서의 TCR값을

계산하였다. 결과적으로 형성된  $(\text{SiO}_2)_x-(\text{Ti})_y$  막은 8~12  $\mu\text{m}$ 의 적외선 영역에서 넓은 흡수 특성을 가졌으며, 수  $\text{k}\Omega$ ~수백  $\text{k}\Omega$ 의 저항특성을 보였다. 또한 막의 TCR은 증착 조건에 따라  $-1.4\sim-2.6\%K^{-1}$ 의 다양한 값을 얻을 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] J.M. Lloyd, "Thermal Imaging Systems", Plenum Press, New York (1975).
- [ 2 ] J.L. Miller, "Principles of Infrared Technology", Van Nostrum Reinhold, New York (1994).
- [ 3 ] R.S. Balcerak, "Uncooled IR imaging: technology for the next generation", Infrared Technol. Appl. XXV, SPIE 3698 (1999) 110.
- [ 4 ] P.G. Datskos, N.V. Lavrik and S. Rajic, "Performance of uncooled microcantilever thermal detectors", Rev. Sci. Instrum 75 (2004) 1134.
- [ 5 ] S.R. Hunter, G. Maurer, L. Jiang and G. Simelgor, "High-sensitivity uncooled microcantilever infrared imaging arrays", Proc. SPIE, 6206 (2006) 620 61J-1-620 61J-11.
- [ 6 ] D. Grbovic et al., "Uncooled infrared imaging using bimaterial microcantilever arrays", Appl Phys. Lett. 89 (2006) 073118.
- [ 7 ] V. Yu. Zerov et al., "Features of the operation of a bolometer based on a vanadium dioxide film in a temperature interval that includes a phase transition", J. Opt. Technol. 66 (1999) 387.
- [ 8 ] C. Chen, X. Yi, J. Zhang and X. Zhao, "Linear uncooled microbolometer array based on  $\text{VO}_x$  thin films", Infrared Phys. Technol. 42 (2001) 87.
- [ 9 ] K.C. Liddiard, "Thin-film resistance bolometer IR detectors - II", Infrared Physics 26 (1986) 43.
- [ 10 ] K.C. Liddiard, M.H. Unewisse and O. Reinhold, "Design and fabrication of thin film monolithic uncooled infrared detector arrays", SPIE, 2225 (1994) 62.
- [ 11 ] E.V. Michailovskaya, I.Z. Indutnyy and P.E. Shepeliavyyi, "Inhomogeneous  $\text{SiO}_x\langle\text{Fe}\rangle$  metal-dielectric films as a material for infrared thermal radiation detectors", Technical Physics 48(2) (2003) 261.
- [ 12 ] K. Haga and H. Watanabe, "A structural interpretation of Si---O---Si vibrational absorption of high-photoconductive amorphous a- $\text{SiO}_x:\text{H}$  films", 195(1-2) (1996) 72.
- [ 13 ] J.D. Vinent, "Fundamentals of infrared detector operation and testing", Wiley (1990).
- [ 14 ] J.E. Morris, "Structure and electrical properties of Au-SiO thin film cermets", Thin Solid Films 11 (1972) 299.